



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑪ DE 3324232 A1

②① Aktenzeichen: P 33 24 232.1  
②② Anmeld tag: 5. 7. 83  
②③ Offenlegungstag: 17. 1. 85

⑤ Int. Cl. 3:  
C 01 B 33/02

B 01 J 21/06  
B 01 J 35/04  
C 25 F 3/12  
H 01 L 21/306  
H 01 L 31/18  
C 30 B 33/00

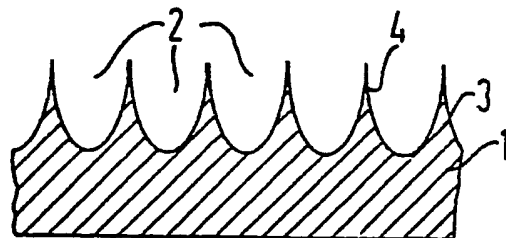
DE 3324232 A1

⑦① Anmelder:  
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

⑦② Erfinder:  
Föll, Helmut, Dr.rer.nat., 8000 München, DE;  
Grabmaier, Josef, Dr.rer.nat., 8137 Berg, DE;  
Lehmann, Volker, 5100 Aachen, DE

⑤④ Verfahren zum Herstellen von aus kristallinem Silizium bestehenden Körpern mit einer die Oberfläche vergrößern Struktur, sowie deren Anwendung als Substrate für Solarzellen und Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Siliziumkörpern (1, 2, 3), bei denen mindestens eine ihrer Oberflächen mit einer die Oberfläche vergrößern wabenartigen Struktur (2, 3) versehen ist, sowie Anwendungen dieser Körper. Dabei wird die wabenartige Struktur (2, 3) durch Ätzen, insbesondere durch elektrolytische Ätzung in einem flußsäurehaltigen Elektrolyten in die Oberfläche (4) eingebracht, wobei der Siliziumkörper (1) als positiv gepolte Elektrode geschaltet wird. Das Verfahren dient zur Herstellung von Substraten für Siliziumsolarzellen, deren Frontseite durch die wabenartige Struktur eine Licht total absorbierende Oberfläche aufweist. Es kann auch für die Herstellung von Substraten für die Beschichtung von Katalysatoren verwendet werden.



DE 3324232 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines aus kristallinem Silizium bestehenden Körpers, der an mindestens einer  
5 seiner Oberflächenseite mit einer die Oberfläche vergrößernden Struktur versehen ist, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Struktur in Form von in die Oberfläche (1, 4) eingeätzten Wabenzellen (2, 3) erzeugt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die wabenzellenförmige Struktur (2, 3) durch elektrolytische Ätzung in einem  
Flußsäureelektrolyten (5, 6) erzeugt wird, wobei der aus  
15 Silizium bestehende Körper (1) als positiv gepolte Elektrode eine Elektrolysierzelle (5, 6) geschaltet wird, und die Gegenelektrode (7) aus einem gegenüber Flußsäure resistenten Material, vorzugsweise aus Graphit, besteht.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß dem Elektrolyten (6) ein Netzmittel zugesetzt wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß als Netzmittel Alkohol und/oder saure Netzmittel auf Formaldehydbasis verwendet werden.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß eine Stromdichte im Bereich von  $5 - 30 \text{ mA/cm}^2$  und eine Spannung im Bereich von  $2 - 10 \text{ V}$  eingestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Elektrolyse durch  
Einstrahlung von Licht initiiert wird.

5 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Flußsäurekon-  
zentration (6) auf ungefähr 2,5 % und die Ätzzeit auf  
10 - 20 Minuten eingestellt wird.

10 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß im Anschluß an die  
Ätzung ein Tauchprozeß in 20%iger Kalilauge durchge-  
führt wird.

15 9. Anwendung des Verfahrens nach mindestens einem der  
Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Siliziumsubstraten  
(1, 2, 3) mit einer Frontseite für den Lichteinfall mit  
wabenzellenförmiger, Licht total absorbierender Ober-  
fläche für Solarzellen, wobei die Weite und Tiefe der  
20 Wabenzellen (2) im Bereich von 10 - 20 µm und die Waben-  
zellenwände (3) kleiner 10 µm sind.

10. Anwendung des Verfahrens nach mindestens einem der  
Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Siliziumkörpern  
25 mit durch wabenzellenartige Vertiefungen vergrößerten  
Oberflächen, die als Substrate zur Beschichtung von  
Katalysatormaterialien verwendet werden.

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Berlin und München

Unser Zeichen

VPA

83 P 1463 DE

- 5 Verfahren zum Herstellen von aus kristallinem Silizium bestehenden Körpern mit einer die Oberfläche vergrößern-  
den Struktur, sowie deren Anwendung als Substrate für  
Solarzellen und Katalysatoren
- 10 Die vorliegende Patentanmeldung betrifft ein Verfahren  
zum Herstellen eines aus kristallinem Silizium bestehen-  
den Körpers, der an mindestens einer seiner Oberflächen-  
seiten mit einer die Oberfläche vergrößern- den Struktur  
versehen ist, sowie seine Anwendung.
- 15 Siliziumkörper mit mindestens einer die Oberfläche ver-  
größernden Struktur werden benötigt bei der Herstellung  
von Solarzellen. Diese Solarzellen sollen das einfallen-  
de Licht, um einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu er-  
20 reichen, unabhängig von der Wellenlänge vollständig ab-  
sorbieren, d.h., es sollte keine Reflexion auftreten.  
Unstrukturierte Siliziumoberflächen erfüllen diese Be-  
dingung nicht.
- 25 Es ist bekannt, zur Unterdrückung der Reflexion auf die  
Frontseite der Solarzelle eine Antireflexschicht aus  
transparenten dielektrischen Stoffen, wie  $\text{SiO}_2$  oder  
Titandioxid aufzudampfen. Diese Schichten vermindern  
zwar die Lichtreflexion, doch gilt dies nicht für alle  
30 Wellenlängen und Einfallsrichtungen. Beim Sonnenlicht  
soll ein möglichst breites Spektrum zur Solarenergie-  
erzeugung ausgenutzt werden. Das auffallende Licht soll  
unabhängig von der Wellenlänge durch Vielfachreflexion  
eingefangen werden. Ein weiterer Nachteil der licht-  
35 optischen Antireflexionsbeläge neben der Wellenlängen-  
Edt 1 Sti/28.6.83

abhängigkeit ist der hohe Kostenaufwand.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines Siliziumkörpers anzugeben, welches die  
5 als Frontseite für Solarzellen verwendete Oberfläche mit einer die Oberfläche vergrößernden Struktur versieht. Diese Struktur soll so beschaffen sein, daß das einfallende Licht unabhängig von der Wellenlänge vollständig absorbiert wird und mit einem hohen Wirkungs-  
10 grad zur Solarenergienutzung ausgewertet werden kann.

In dieser Richtung sind schon viele Versuche unternommen worden. So ist beispielsweise aus der DE-OS 30 47 383 eine Solarzelle mit erhöhtem Wirkungsgrad bekannt, deren  
15 Oberfläche eine Rippenstruktur hat und bei der die Zwischenräume zwischen jeweils benachbarten Rippen mit einem für die Solarstrahlung gut durchlässigem Material ausgefüllt sind, wobei sich in diesem Material die Strahlung stark streuende Partikel befinden.

20 Des weiteren ist aus der DE-OS 28 28 744 eine Anordnung zum Absorbieren von Sonnenenergie bekannt, die aus einem amorphen Halbleiterkörper mit einer geätzten Fläche besteht, die eine Reihe von nadelförmigen Gebilden aufweist, deren Achsen in Richtung des Energieeinfalls  
25 ausgerichtet sind. Die nadelförmige Oberfläche wird im Falle von Silizium als Halbleitermaterial durch Ätzen in einer Mischung aus Flußsäure, Salpetersäure und Wasser (10 : 1 : 1) erhalten.

30 Die Erfindung beschreitet einen anderen Weg zur Lösung der Aufgabe der Herstellung einer strukturierten Oberfläche eines Siliziumkörpers mit maximaler Lichtabsorption und ist durch ein Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gekennzeichnet, daß die Struktur in  
35 Form von in die Oberfläche eingeätzten Waben erzeugt

wird. Dabei liegt es im Rahmen der Erfindung, daß die wabenzellenförmige Struktur durch elektrolytische Ätzung in einem Flußsäureelektrolyten erzeugt wird, wobei der aus Silizium bestehende Körper als positiv gepolte Elektrode einer Elektrolysierzelle geschaltet wird und die Gegenelektrode aus einem gegenüber Flußsäure resistenten Material, vorzugsweise aus Graphit, besteht.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, dem Elektrolyten ein Netzmittel zur Verbesserung der Benetzung des Siliziumkörpers zuzusetzen, wobei insbesondere Alkohol oder saure Netzmittel auf Formaldehydbasis (z.B. Mirasol der Fa. Tetenal) verwendet werden. Um die benötigte Stromdichte bei der Elektrolyse zu erreichen, wird der Siliziumkörper mit Licht geeigneter Intensität (50 - 500 mW/cm<sup>2</sup> entsprechend ungefähr 10<sup>4</sup> bis 10<sup>5</sup> lux) beleuchtet.

Weitere Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung gehen aus den Unteransprüchen sowie nachfolgend aus der anhand der Figuren 1 und 2 gegebenen Beschreibung hervor. Dabei zeigt die Figur 1 eine Schnittdarstellung eines nach der Erfindung hergestellten Siliziumkörpers und die Figur 2 schematisch den Ätzprozeß einer Elektrolysierzelle.

Figur 1: Mit dem Bezugszeichen 1 ist eine aus polykristallinem Silizium bestehende, n-dotierte Scheibe bezeichnet, die durch elektrolytische Ätzung an ihrer Oberfläche 4 (wie in Figur 2 beschrieben) mit einer wabenzellenartigen Struktur (siehe Pfeile 2) versehen ist. Die Weite und Tiefe der Wabenzellen 2 beträgt dabei 10 - 20 µm; die Wände 3 sind dagegen nur 2 - 5 µm dick. Innerhalb dieser Wabenzellen 2 erfolgt bei Lichteinfall eine Vielfachreflexion und dadurch

- Totalabsorption von Licht aller Wellenlängen; die Oberfläche erscheint dadurch tief-schwarz. Es wurde festgestellt, daß ein solcher Siliziumkörper mit der wabenartigen Oberfläche im Vergleich zu einem nicht
- 5 geätzten Siliziumkörper bei Beleuchtung einen bis zu 30% höheren Fotostrom erzeugt. Damit ist ein höherer Solarzellenwirkungsgrad zu erreichen als bei Solarzellen mit normaler Oberfläche.
- 10 Figur 2: Die in Figur 1 gezeigte wabenzellenförmige Oberflächenstruktur entsteht durch definierte elektrolytische Auflösung. Dazu wird in einem, in einem Behälter 5 befindlichen wäßrigen Flußsäureelektrolyten 6 der n-dotierte Siliziumkörper 1 als positiv gepolte Elektrode der Elektrolysezelle geschaltet. Die Gegen-
- 15 elektrode 7 kann aus beliebigem, gegenüber Flußsäure resistantem Material, z.B. aus Platin oder vorzugsweise aus Graphit, bestehen. Die wabenzellenartige Oberflächenstruktur 2 entsteht bei Stromdichten zwischen un-
- 20 gefähr  $5 - 30 \text{ mA/cm}^2$  und Spannungen von  $2 - 10 \text{ V}$ . Die Spannungsquelle ist mit 8, die Zuführungen mit 9 bezeichnet. Um die benötigte Stromdichte zu erreichen, wird der Siliziumkörper 1 mit Licht geeigneter Intensität beleuchtet (in der Figur nicht dargestellt). Unter
- 25 diesen Bedingungen erfolgt anodische Auflösung an den nicht mit einer Schutzschicht bedeckten Oberflächen des Siliziumkörpers 1 in solcher Weise, daß die gewünschte Wabenzellenstruktur 2 erzeugt wird. Die zur Erzielung ausreichend tiefer Waben notwendige Ätzzeit hängt von
- 30 der Flußsäurekonzentration ab und beträgt bei einer Flußsäurekonzentration von ungefähr 2,5 % etwa 10 - 20 Minuten. Durch geeignete Wahl der Parameter: Spannung, Stromdichte und Flußsäurekonzentration läßt sich die Ätzdauer auch kürzer halten. Eine gelegentlich
- 35 der wabenartigen Oberfläche sich überlagernde gelbliche

Schicht läßt sich durch kurzzeitiges Eintauchen des Körpers 1, 2 in 20%ige Kalilauge leicht entfernen. Vor der Ätzbehandlung hell reflektierend erscheinende Siliziumoberflächen sind nach der Behandlung dunkel bis tief-schwarz.

Zur Herstellung von Solarzellen werden in die mit der wabenzellenartigen Struktur versehene Oberfläche (Frontseite der Zelle) Dotierstoffatome vom p-Leitungstyp durch Diffusion oder Ionenimplantation eingebracht und ein pn-Übergang erzeugt. Die Kontaktierung erfolgt in bekannter Weise, z.B. durch Elektrolyt-Kontakte oder Schottky-Kontakte, um den Ohm'schen Widerstand der Strom sammelnden Schichten gering zu halten.

Andere Anwendungsmöglichkeiten für das Verfahren nach der Lehre der Erfindung liegen auf dem Gebiet der Katalyse, wo Substrate aus Silizium mit großem Oberflächen/Volumen-Verhältnis vorteilhaft sind. Das Katalysator-material wird dazu auf die wabenzellenartige Oberfläche aufgebracht. Bei Verwendung sehr dünner (ungefähr 20 - 50 µm dicker) Siliziumkristallscheiben können die Wabenzellenkanäle auch die ganze Kristallscheibe durchdringen. Dies ermöglicht die Herstellung von sehr effektiven Durchlauf-Katalysatoren.

2 Figuren  
10 Patentansprüche



- 8 -  
- Leerseite -

-9-

FIG 1

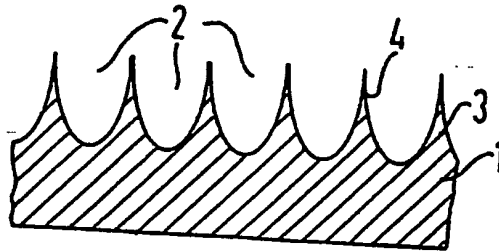


FIG 2

